# Ueber die direkte Einwirkung

von

# CHLOR

auf

# ISOPROPYLBENZOL.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

LOUIS MUSCULUS,

AUS EISENACH.

---

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Ueber die direkte Einführung

von

# ISOPROPYLBENZOL

in

Phenolsulfosäure, Thymotinsäure

und

Salicylsäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt

von

Ludwig Meyer

aus

Leipzig.

Seiner Schwester

in

Liebe

gewidmet

vom

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0179

Bei den Untersuchungen über die Bestandtheile des Steinkohlentheers ist zuerst von Pelletier und Walter ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_9H_{12}$ aufgefunden und näher studirt worden.[1]) Dieselben hatten ferner bei Versuchen, das Harz von Pinus maritima zur Leuchtgasbereitung zu verwenden, unter den Destillationsprodukten dieses Harzes ein Oel als Nebenprodukt aufgefangen, aus welchem sie einen bei 150° C. siedenden Kohlenwasserstoff isoliren konnten, den sie mit dem Namen Retenyl belegten.

Einige Jahre später[2]) stellten Gerhard und Cahours denselben Körper durch Destillation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit Kalk oder Baryt dar. Sie constatirten seine Identität mit dem von Pelletier und Walter dargestellten und Retenyl genannten Kohlenwasserstoff und nannten ihn Cumen.

Nachdem dann weiter durch Glinzer und Fittig[3]) nachgewiesen war, dass das Cumen propylirtes Benzol ist,

[1]) Berzelius' Jahresberichte XIX. 608. (1838.)
[2]) Lieb. Annalen 38. 88.
[3]) Lieb. Annalen 136. 319.

warf sich die Frage auf, ob dasselbe den Normal- oder Isopropylrest enthalte. Es ist diese Frage eingehend von Rud. Fittig, C. Schaeffer und J. Koenig behandelt worden[1]). Dieselben fanden, dass das synthetisch dargestellte Normalpropylbenzol bei 157° C. siedet, während das Isopropylbenzol, schlechtweg Cumol genannt, schon bei 151°—151,5° C. übergeht. Fasst man demnach das Cumol als Isopropylverbindung auf, so steht die Differenz der Siedepunkte im Einklang mit der sonst bekannten Thatsache, dass die Isopropylverbindungen im Allgemeinen niedriger sieden, als die entsprechenden Normalpropylverbindungen; Und man kann es daher als sogut wie sicher erwiesen betrachten, dass der von Pelletier und Walter entdeckte Kohlenwasserstoff wirklich Isopropylbenzol ist.

Denselben Kohlenwasserstoff erhielt endlich auch Gustavson[2]) aus Benzol und Isopropylbromid, sowohl wie Normalpropylbromid bei Einwirkung von Aluminiumbromid.

Für diese auffallende Thatsache haben Kekulé und Schrötter[3]) experimentell die Erklärung gegeben: Es geht Normalpropylbromid beim Erhitzen mit Aluminiumbromid in Isopropylbromid über.

Um noch von anderer Seite für das Vorhandensein der Isopropylgruppe im Cumol ganz sichere Belege zu bringen, suchte Liebmann dasselbe aus dem Benzolchlorid durch Zersetzung mit Zinkmethyl zu erhalten.

---

[1]) Lieb. Annalen 149. 324 ff.
[2]) Berl. Berichte 11. 1251.
[3]) Berl. Berichte 12. 2279.

Dabei werden die beiden Cl-Atome durch Methyl vertreten und so wird die Isopropylgruppe synthetisch aufgebaut. Nachdem durch Sulfoniren dieses Isopropylbenzol in die Sulfonsäure übergeführt worden war, erhielt Liebmann durch den Nachweis der Identität der aus derselben erhaltenen Baryum- und Strontiumsalze mit den von Gerhardt und Cahours aus ihrem Cumol dargestellten entsprechenden Verbindungen die sicheren Beweise, dass er genau denselben Körper vor sich habe, wie die eben genannten Forscher. [1])

[1]) Berl. Berichte 13. 45.

Von Substitutionsprodukten des Cumols ist bis heute eine Cumolsulfonsäure am eingehendsten untersucht worden: Dieselbe entsteht durch Vermischen von conc. Schwefelsäure mit Cumol und ist zuerst von Gerhardt und Cahours[1]) dargestellt worden und später namentlich von Jacobsen[2]), Beilstein und Koegler[3]) und verschiedenen Anderen genauer untersucht worden.

P. Spica[4]) stellte zuerst eine zweite Cumolsulfonsäure dar, welche er durch ihr leichtlösliches Barytsalz von der früher bekannten, deren Barytsalz schwerer löslich ist, trennte. Aus dem leichter löslichen Salz, welches mit 3 bis 3,5 Mol. Wasser krystallisirt, erhielt er ein Amid, welches durch Oxydation mit Permanganat eine Sulfamincarbonsäure gab, während die gewöhnliche Cumolsulfonsäure auf demselben Wege zu para-Oxybenzoësäure oxydirt wird.

Während Spica diese leicht lösliche Cumol-$\beta$-Sulfonsäure nur in verhältnissmässig geringen Mengen, eigentlich nur als Nebenprodukt neben der $\alpha$-Säure erhielt, haben später Claus und Woge[5]) gefunden, dass sich die $\beta$-Säure in grösseren Mengen erhalten lässt, wenn man die Sulfonirung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei der Temperatur des Wasserbades ausführt. Ganz ähnlich wie das früher für die Sulfo-

[1]) Lieb. Annalen 38. 88.
[2]) Lieb. Annalen 146. 86.
[3]) Lieb. Annalen 137. 317 ff.
[4]) Jahresberichte 1879. 760.
[5]) Woge, Inaugural-Dissertation Freiburg i. B. 1882.

nirung der Normalpropyl-Cymole von Claus[1]) schon nachgewieson worden ist, erhält man auch beim Sulfoniren des Cumols in der Kälte fast ausschliesslich die das schwerlösliche Barytsalz bildende $\alpha$-Sulfonsäure, während bei Ausführung des Sulfonirens mit steigender Temperatur die Menge der das leichtlösliche Barytsalz liefernden $\beta$-Cumol-Sulfonsäure immer mehr zunimmt.

Nach den neuesten Untersuchungen von Claus und Tonn (welche noch nicht veröffentlicht sind) schmilzt das $\alpha$-Sulfamid bei 112° C., das $\beta$-Sulfoamid dagegen bei 127° C. Mit der letzteren Zahl stimmen auch die früheren Angaben von Claus und Woge überein, während für das $\alpha$-Sulfamid die Schmelzpunkttemperatur zu 107 — 108° C. angegeben wird (Beilstein, Lehrbuch der Org. Chem. II. 867).

Nitro-Verbindungen des Cumol's sind erwähnt von Abel,[2]) Cahours,[3]) Nicholson[4]) und Fittig, Schäffer und König.[5]) Dieselben beschreiben die Einwirkung von Salpetersäure auf Cumol und die daraus entstehenden Nitrokörper.

Von Halogenen ist nur das Brom eingeführt worden und zwar erhielt Meusel[6]) durch direkte Einwirkung von Brom auf Cumol ein einfach bromirtes Derivat, welches später von O. Jacobsen[7]) näher unter-

---

[1]) Berl. Berichte 13, 897.
[2]) Lieb. Annalen 63. 312.
[3]) Lieb. Annalen 64. 396.
[4]) Lieb. Annalen 65. 58.
[5]) Lieb. Annalen 149. 328.
[6]) Zeitschrift für Chemie 1867. 322.
[7]) Berl. Berichte 12. 429.

sucht und dabei als Parabromcumol bestimmt worden ist: Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem nicht unangenehmem Geruch, welche bei 20° C. noch nicht fest wird und in reinem Zustand den Siedepunkt von 217° C. besitzt.

Ausserdem hat Meusel[1]) ein Pentabromcumol als krystallisirende Verbindung erhalten, welche bei 98 bis 100° C. schmilzt.

Von gechlorten Derivaten des Isopropylbenzols war bis vor drei Jahren — zu der Zeit, in welcher ich meine Untersuchungen begann, noch Nichts bekannt.

---

Die wesentliche Absicht meiner Arbeit bestand darin, womöglich monohalogenisirte Derivate des Cumols zu erhalten, welche einerseits das Halogenatom in Orthostellung, andererseits in Metastellung zu der Isopropylgruppe enthalten. Diese Verbindungen sollten dann mit Jodmethyl und Natrium zur Umsetzung gebracht werden, um auf diesem Wege die Synthese der damals noch unbekannten Verbindungen, Orthoisocymol und Metaisocymol zu erreichen.

Nachdem eine Reihe von Vorversuchen mir gezeigt hatte, dass es nicht möglich ist durch Bromiren, auch unter den verschiedensten Vorsichtsbedingungen, ein anderes Monobromprodukt, als das Parabromcymol zu erhalten, blieben nur noch Versuche, auf dem Weg der Chlorirung zu einem in der Orthostellung resp. Metastel-

[1]) Lieb. Annalen 149, 324.

lung halogenisirten Derivat zu gelangen, übrig. Während ich durch direkte Chlorirung diesem Ziel mich zu nähern strebte, unternahm gleichzeitig Herr Prof. Claus in Gemeinschaft mit Herrn Woge Untersuchungen, welche den Zweck hatten, auf indirektem Weg — durch Ersetzung der Sulfongruppe durch Chlor mittelst Phosphorpentachlorid — wenigstens ein anderes Monochlorcumol als das Parachlorcumol zu erhalten. Wie die bei diesen Untersuchungen erhaltenen, inzwischen in der Dissertation des Herrn Dr. Woge veröffentlichten Resultate zeigen, ist den genannten Forschern dieses jedoch nicht gelungen sie konnten vielmehr nur höher gechlorte Derivate erhalten, von denen eines, welches in über 200° C. schmelzenden Krystallen anschiesst, mit dem auch von mir erhaltenen weiter unten beschriebenen Tetrachlorcumol identisch ist.

## Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Isopropylbenzol.

In Cumol vom Siedepunkt 149—153° C., welchem 10% Jod zugesetzt waren, die sich leicht darin auflösen, wurde durch Wasser und Schwefelsäure gewaschenes und getrocknetes Chlorgas geleitet, während die Flüssigkeit in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Die im Anfang ziemlich lebhafte Reaktion wurde bald schwächer, und es musste daher mit direkter Flamme erhitzt werden: Aus dem Kühler entwichen unausgesetzt Salzsäuredämpfe.

Nachdem in dieser Weise etwa 10—12 Stunden ein lebhafter Strom von Chlorgas durchgeleitet war, pflegten sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit in derselben dicke Krystallnadeln auszuscheiden, und auch im Kühler hatte sich regelmässig eine mehr oder weniger dicke Krystallkruste angesetzt. Die Krystalle wurden so gut es ging, von der dicken, schwarzbraunen Flüssigkeit geschieden. War während des Einleitens von Chlorgas die Flüssigkeit zu stark erhitzt worden, so hatten sich auch harzige feste Produkte gebildet, von welchen die Krystalle mechanisch abgelöst wurden. Aus dem harzigen Rückstande konnten keine Krystalle mehr gewonnen werden.

Die ganze flüssige Masse wurde, um zunächst das

Jod zu entfernen, mehrmals mit Kalilauge geschüttelt, dann mit Wasser ausgewaschen und endlich mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen.

Da ich mit grossen Quantitäten arbeiten musste, und die Destillation mit Wasserdämpfen, da das Oel nur sehr allmälig übergeht, Wochen, ja Monate in Anspruch nahm, so sei mir an dieser Stelle erlaubt mitzutheilen, auf welche Weise ich am schnellsten zum Ziel gelangte.

Zunächst gab ich das Oel nebst der nöthigen Menge Wasser in einen geräumigen Kolben und suchte das Oel mit Wasserdampf durch einen vorgelegten Kühler in eine Vorlage überzutreiben. Doch ich merkte gar bald, dass das sehr schwer übergehende Oel sich an dem aufrecht stehenden Halse des Kolbens kondensirte und wieder zurückfloss. Hindernd war auch der aufgesteckte Pfropfen, denn das durch denselben gehende Rohr, welches die Verbindung mit dem Kühler bewerkstelligte, konnte natürlich nicht annähernd den Durchmesser des Kolbenhalses haben, da ausser diesem Rohr noch das Dampfleitungsrohr hindurchgeführt werden musste. Diese Misslichkeiten fielen fort, wenn ich an Stelle des Kolbens eine tubulirte Retorte anwandte. Eine solche von $1^1/_2$ bis 2 Ltr. Capacität wurde so aufgestellt, dass der Hals in einem Winkel von ungefähr $45^0$ aufrecht stand und zwei Decimeter über dem Bauch der Retorte wurde der Hals wieder allmälig abwärts gebogen und mit einem Kühler nebst Vorlage verbunden. An dem Halse der Retorte floss jetzt lange nicht so viel zurück, da die Dämpfe nach und nach in ein engeres Rohr geführt und das plötzliche Uebergehen aus einem weiten in ein enges Rohr vermieden wurde.

Durch den Tubulus wurde das Dampfrohr geleitet, dessen unteres Ende nach rückwärts gebogen war, so dass die Flüssigkeit beim Einleiten des Dampfes in heftige rotirende Bewegung kam und dadurch Oel und Wasser in innigere Berührung gebracht wurden.

Trotz dieser viel vortheilhafteren Methode ging das Oel nur sehr langsam über, was sich besonders gegen das Ende der einzelnen Destillationen fühlbar machte. Ich erhielt dann am Tage vielleicht 5 — 6 Tropfen Oel und gerade diese letzten Tropfen waren mir, wie später gezeigt werden wird, von grosser Wichtigkeit.

Da mir in dem neuen Universitäts-Laboratorium ein fast unbeschränkter Raum zur Verfügung stand, hatte ich stets 4 — 5 auch 6 solcher Destillationen im Gange, und trotzdem vergingen Monate mit dieser Reinigung und das schliessliche Endresultat waren kaum 20 Grm. eines festen Produktes und vielleicht 25 Grm. eines konstant siedenden Oeles. Hierzu hatte ich wohl 5 Kilo Cumol verbraucht: Dasselbe war von Kahlbaum in Berlin bezogen, zeigte jedoch keinen konstanten Siedepunkt und musste erst fraktionirt werden.

Die oben beschriebenen Retorten wurden je mit ungefähr 30 Grm. des rohen Oeles und der 4 — 5fachen Menge Wasser beschickt.

Das Oel ging mit hellgelber Farbe über und sammelte sich an dem Boden der Vorlage; Nach einiger Zeit schieden sich in demselben kleine weisse Krystalle ab und zwar am reichlichsten am Ende einer jeden einzelnen Destillation.

In der Retorte hinterblieb eine braune, zähe, unge-

mein klebrige Masse, welche nach dem Erkalten fest wurde. Dieselbe war in Aether löslich, konnte jedoch durch kein Mittel in einen anderen Zustand übergeführt werden.

Das in grossen Mengen mit übergegangene Wasser war von etwas darin suspendirtem Oel milchig getrübt. Um letzteres möglichst vollständig zu gewinnen, wurde das Destillationswasser in grossen Flaschen gesammelt, in denen es sich nach 14tägigem ruhigen Stehen vollständig klärte, so dass es abgehoben oder abgegossen werden konnte. Am Boden hatten sich dann einige Tröpfchen Oels mit Krystallen durchsetzt gesammelt.

Das gesammte übergegangene Oel wurde durch Filtration über Fliesspapier von dem mit überdestillirten Wasser getrennt und längere Zeit an einen kühlen Ort gestellt, woselbst sich noch mehr von den Krystallnadeln bildeten; Dann wurde die ganze Masse auf ein feines Leinwandfilter gebracht und das Oel so gut wie möglich von den Krystallen abgesaugt.

Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle in einen mit Hebervorrichtung versehenen Extraktionsapparat gebracht und mit heissem Alkohol, in dem sie sich langsam lösen, behandelt. War in dem siedenden Alkohol nicht zu viel von den Krystallen gelöst, so schieden sich bei dem langsamen Erkalten des ersteren feine Nadeln aus, die oft quer durch den ganzen Kolben gingen, der 1 Ltr. Rauminhalt hatte. Zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren auf die eben beschriebene Art genügte, um die Krystalle ganz rein zu erhalten. Dieselben wurden dann vom Alkohol durch Absaugen befreit und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrocknet.

Dieselben zeigen den Schmelzpunkt von 219—220° C., sind in Aether sehr leicht löslich, krystallisiren aus demselben in kleinen feinen Nadeln und sublimiren unzersetzt.

Durch Chlorbestimmungen, die mittelst Glühen von Kalk ausgeführt wurden, ergaben sich diese Krystalle als Tetrachlorcumol.

0,2126 Grm. Substanz lieferten 0,4746 Grm. AgCl = 0,117409 Grm. Cl entsprechend 55,22% Cl.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 55,04% Cl | 55,22% Cl. |

Die Verbrennungen mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom und vorgelegter Silberspirale ergaben folgende Zahlen.

I.

0,2716 Grm. Substanz lieferten 0,4250 Grm. $CO_2$ = 0,1136 Grm. C entsprechend 41,83% C und 0,1213 Grm. $H_2O$ = 0,001348 Grm. H entsprechend 4,96% H.

II.

0,3240 Grm. Substanz lieferten 0,4919 Grm. $CO_2$ = 0,1343 Grm. C entsprechend 41,45% C und 0,0979 Grm. $H_2O$ = 0,001088 Grm. H entsprechend 3,35% H.

Es führen diese Zahlen zu der Formel

eines Cumoltetrachlorid's $C_9H_8Cl_4$,

denn für diese berechnet sich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 | = | 41,86% C. |
| $H_8$ | = 8 | = | 3,10% H. |
| $Cl_4$ | = 142 | = | 55,04% Cl. |
| | 258 | | 100. |

Gefunden:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 41,83% | 41,45% | — |
| H | 4,96% | 3,35% | — |
| Cl | — | — | 55,22%. |

Das von den oben beschriebenen Krystallen getrennte Oel färbt sich nach längerem Stehen dunkelbraun. Zur Befreiung von den noch immer in gewissem Grade anhaftenden Jodverbindungen wurde dasselbe des öfteren mit Kalilauge geschüttelt, doch erwies sich dieses Mittel als nicht genügend, denn nachdem das Oel von der Kalilauge getrennt, mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet war, traten bei Beginn einer unternommenen Destillation wieder violette Dämpfe von Jod auf.

Es wurde dann versucht, dieses Jod durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu beseitigen: Allein es traten, nachdem der Alkohol abdestillirt, und das Oel über Chlorcalcium getrocknet worden war, von neuem beim Destilliren für sich wieder die violetten Joddämpfe auf.

Auch eine Destillation über festes Kali zeigte sich als ungeeignet, da dasselbe zu viel von dem Oel zurückbehielt und doch den bezweckten Erfolg nicht ganz erreichte.

Ausserdem traten, wenn das Oel für sich destillirt wurde, sehr unangenehm riechende, stark saure Dämpfe auf, welche auf eine tiefergehende Zersetzung desselben beim Erhitzen schliessen liessen. Um beides, die sauren Dämpfe und das noch anhaftende Jod zu beseitigen, blieb daher als letztes Mittel nur noch übrig, die fraktionirten

Destillationen immer von neuem zu wiederholen, und so gelang es denn auch endlich nach ungefähr 20maligem Uebertreiben des Oeles ein reines Produkt zu erhalten, das als neutrale, wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit von gerade nicht unangenehmem Geruch ohne Zersetzung destillirt werden konnte.

Vorher wurde jedoch das gesammte Oel in stark luftverdünntem Raum schnell überdestillirt, wodurch viel von den unangenehmen sauren Dämpfen entfernt wurde.

Die jeweiligen Destillationsrückstände wurden gesammelt und nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben. In dem hierbei übergehenden Oele schieden sich wieder kleine Nadeln von dem beschriebenen Tetrachlorcumol ab. Auch in dem schon zwei- bis dreimal fraktionirten und dann einige Zeit ruhig stehen gebliebenen Oel schieden sich dieselben Nadeln ab, woraus hervorgeht, dass die Destillation nicht früh genug unterbrochen worden war. Als Temperatur, bei welcher dieser feste Körper mit übergeht, dürfte diejenige von 245° C. bezeichnet werden, was auch mit den Beobachtungen von Claus und Woge übereinstimmt. Die grösste Menge des durch unausgesetzte fraktionirte Destillation endlich gewonnenen Oeles ging bei 225—230° C. (uncorr.) über als wasserhelle Flüssigkeit.

Durch Chlorbestimmungen, die mittelst Glühen von Kalk ausgeführt wurden, ergab sich die Zusammensetzung dieses Oeles als eine, dem Dichlorcumol $C_9H_{10}Cl_2$ entsprechende:

0,1796 Grm. Substanz gaben 0,2726 Grm. AgCl = 0,67437 Grm. Cl entsprechend 37,55% Cl.

| Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|
| 37,56% Cl. | 37,55% Cl. |

Die Verbrennung, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom und vorgelegter Silberspirale ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

0,2835 Grm. Substanz lieferten 0,5860 Grm. $CO_2$ = 0,1609 Grm. C, entsprechend 57,18% C.

0,1337 Grm. $H_2O$ = 0,00148 Grm. H, entsprechend 5,24% H.

Es stimmen diese Zahlen ebenfalls mit der Formel eines Dichlorcumols, denn für $C_9H_{10}Cl_2$ berechnen sich:

| | | |
|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 | = 57,14% C. |
| $H_{10}$ | = 10 | = 5,29% H. |
| $Cl_2$ | = 71 | = 37,56% Cl. |
| | 189 | 99,99. |

Gefunden:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C | 57,18% | — |
| H | 5,24% | — |
| Cl | — | 37,55%. |

Es möge hier noch Erwähnung finden, dass das Oel ein recht lästiges Verhalten der Haut gegenüber zeigt, denn wenn nur eine Spur von demselben auf die Hand gebracht wird, so ruft es ein brennendes Gefühl an dieser Stelle hervor, welches sich nach dem Abwaschen mit Wasser noch bedeutend vermehrt. Je unreiner das Oel ist, um so heftigere Schmerzen verursacht es.

## Behandlung des Tetrachlorcumols mit alkoholischer Natronlauge.

Für die Definition der erhaltenen Chlor-Derivate des Cumols war natürlich zuerst die Frage zu beantworten, ob und in wie weit die Einführung der Chlor-Atome in den Seitenketten oder in dem Benzolkern für Wasserstoff stattgefunden hat.

Nach den uns bis jetzt zugänglichen Erfahrungen findet bekanntlich die Substitution in den Seitenketten mit Vorliebe beim Chloriren in höherer Temperatur, die Substitution am Benzolkern selbst bei niederer Temperatur statt: immerhin war daher zu erwarten, dass in dem vierfach gechlorten Produkt die Substitution vielleicht in beiden Arten erfolgt sei, wenn ja auch für das erhaltene Dichlorcumol bereits durch seine Reinigung mittelst Destillation über Aetzkali festgestellt war, dass bei seiner Bildung keine Substitution in den Seitenketten stattgefunden hat.

Es wurde daher auch das erhaltene Tetrachlorid in dieser Richtung untersucht, und zu dem Zwecke etwas von demselben in frisch aus absolutem Alkohol und Natrium bereitete Natronlauge eingetragen und diese Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht: Das Tetrachlorcumol löste sich leicht in der Flüssigkeit und färbte dieselbe gelb.

Für den Fall, dass die 4 Chlor-Atome in der Seitenkette angelagert sind, müssen dieselben durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge umgesetzt werden, was sich durch Bildung von Chlornatrium offenbart hätte, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist: Eine solche Ausscheidung trat aber nicht ein.

Nach mehrstündigem Kochen wurde der Kühler entfernt und der Alkohol verjagt: Es hinterblieb eine rothgelbe krystallinische Masse, welche sich zum grössten Theil in Wasser auflöste, während nur eine, dem angewandten Chlorid etwa entsprechende Menge organischer Substanz ungelöst blieb. Um nun endgültig zu entscheiden, ob Chlor an das Natrium getreten, wurde etwas von der Flüssigkeit mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert, von der dadurch entstandenen Trübung und öligen Ausscheidung abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es trat keine Fällung von Chlorsilber ein; mithin ist erwiesen, dass das Chlor in den Benzolkern getreten.

In gleicher Weise ist dieses auch bei dem Dichlorcumol der Fall, denn es ist oben erwähnt worden, dass das Oel mit alkoholischer Kalilauge gekocht, ja über festes Kali destillirt werden konnte, ohne seine beiden Chlor-Atome abzugeben.

## Oxydation des Tetrachlorcumols mit Salpetersäure.

Um das Tetrachlorcumol zu oxydiren, wurde 1 Grm. desselben mit 10 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 in ein Rohr eingeschmolzen, und dieses zunächst auf 100° C. erwärmt. Da bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattfand, so wurde das Rohr in den Schiessofen gethan, und die Temperatur langsam gesteigert. Eine Veränderung in der Röhre trat jedoch erst bei längerem Erhitzen auf 225—230° C. ein. Die langen feinen Nadeln des Tetrachlorcumols waren verschwunden, und an deren Stelle kleine warzenförmig gruppirte, weisse Nadeln getreten. Die Salpetersäure war dunkelblau gefärbt. In dem Rohr war ein mässiger Druck, und die aus demselben entweichenden Gase riefen in Barytwasser einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt hervor. Die Krystalle wurden abfiltrirt, und die Salpetersäure auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zusatze von Wasser auf ein Viertel eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt.

Die von dem Aether abgeschiedene schwach sauere Flüssigkeit wurde mit Silbernitrat versetzt, wodurch ein dicker Niederschlag von Chlorsilber hervorgerufen wurde, als Zeichen, dass die Röhre zu lange erhitzt worden ist, und also schon theilweise tiefergehende Zersetzungen stattgefunden haben.

Die gewonnenen Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und Aether.

Um dieselben von dem etwa noch unangegriffenen Tetrachlorcumol zu trennen, wurden sie mit Kalilauge behandelt, die erhaltene Lösung vom unveränderten Tetrachlorid abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Man erhält auf diese Weise mikroskopisch kleine weisse Nadeln, die sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem aber viel leichter lösen und auf diese Weise rein erhalten werden können. Nach dem Erkalten der wässrigen Lösung krystallisiren sie als silberglänzende Schuppen aus.

Wenn auf die eben beschriebene Art aromatische Verbindungen mit Salpetersäure behandelt werden, so werden in der Regel die vorhandenen Seitenketten zerstört, und es treten an deren Stelle Carboxylgruppen. In dem vorliegenden Falle würde also aus dem Tetrachlorid des Cumols eine Tetrachlorbenzoësäure zu erwarten sein.

Eine solche ist schon bekannt, nämlich von Beilstein und Kuhlberg[1]) beim Erhitzen von Tetrachlortoluol-Trichlorid $C_6HCl_4 . CCl_3$ mit Wasser auf 280° C. dargestellt worden; der Schmelzpunkt wird auf ungefähr 187° C. angegeben.

Die von mir erhaltene Säure bildet, wie oben gesagt, silberglänzende Schuppen, welche in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den Angaben von Beilstein und Kuhlberg etwa bei 187° C. (uncorr.) gefunden.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei und

[1]) Lieb. Annalen 152. 245.

vorgelegter Silberspirale ausgeführt, und ergab folgende Zahlen:

0,2270 Grm. Substanz lieferten 0,2686 Grm. $CO_2$ = 0,07325 Grm. C, entsprechend 32,27% C; und 0,0371 Grm. $H_2O$ = 0,00412 Grm. H, entsprechend 1,81% H.

Eine Chlorbestimmung der Säure führte zu folgenden Zahlen:

0,1828 Grm. Substanz lieferten 0,4035 Grm. AgCl = 0,998205 Grm. Cl, entsprechend 54,60% Cl.

Es stimmen diese Daten auf die Zusammensetzung der Tetrachlorbenzoësäure:

| Berechnet für $C_7H_2Cl_4O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 32,30% | C = 32,27% |
| H = 1,54 „ | H = 1,81 „ |
| Cl = 54,61 „ | Cl = 54,60 „ |

---

Das Silbersalz wurde in folgender Weise dargestellt:

In reiner Natronlauge wurde die Säure aufgelöst, bis eine ganz schwach saure Reaktion eintrat, und dann die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Es entsteht dadurch ein weisser voluminöser Niederschlag, der beim Trocknen in ein etwas dunkler gefärbtes Pulver zerfällt. Die Silberbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

Eine gewogene Menge des Silbersalzes wurde mit reiner verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung sodann filtrirt und mit Salzsäure das Silber gefällt.

0,2680 Grm. Substanz lieferten 0,1053 Grm. AgCl = 0,79527 Grm. Ag, entsprechend 29,67% Ag.

Auch diese Zahl stimmt mit der Zusammensetzung von tetrachlorbenzoësaurem Silber gut überein.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag = 29,43% | Ag = 29,67% |

Das Barytsalz wurde in warzenförmigen Krystallaggregaten, welche aus kleinen Nädelchen zusammengesetzt sind, erhalten:

Dieses Salz ergab jedoch bei der Analyse Resultate, welche nicht mit der Formel eines Barytsalzes der Tetrachlorbenzoësäure in Einklang gebracht werden können: Gefunden wurde ein Gehalt von 27,9 bis 28,3% Baryum, während das Barytsalz der Tetrachlorbenzoësäure nur 20,8% Baryum verlangt.

Nun könnte man freilich für diese auffallende Differenz eine einfache Erklärung in der erst später gemachten Beobachtung zu finden glauben, dass unsere Säure beim Kochen mit überschüssigen Basen von ihrem Chlor-Gehalt einen Theil umsetzen lässt, so dass voraussichtlich eine Trichloroxybenzoësäure gebildet würde; Und da das oben erwähnte Barytsalz durch Kochen der Säure mit überschüssigem Baryt, und nachheriges Entfernen des letzteren durch Kohlensäure dargestellt war, so könnte man annehmen, dass dasselbe wohl zum guten Theil aus trichloroxybenzoësaurem Baryum ($C_7HCl_3O_3Ba$), welches 36% Ba enthält, bestanden habe.

Erhitzt man nämlich die Säure mit verdünnter alkoholischer Natronlösung, so genügt schon einmaliges lebhaftes Aufkochen im Reagenzröhrchen, um eine zur Nachweisung genügende Menge von Chlor in Form von Chlornatrium ausgeschieden zu erhalten.

Dem gegenüber möchte ich jedoch, auch wenn die zuerst angeführten Analysen mit den von einer Tetrachlorbenzoësäure resp. ihrem Silbersalz verlangten Zahlen recht genau übereinstimmen, die Behauptung, wirklich Tetrachlorbenzoësäure aus dem Tetrachlorcumol erhalten zu haben, nur unter vollem Vorbehalt zugeben. Denn einerseits ist es mir nicht gelungen, durch Einwirkung von Natriumamalgam in wässrig alkoholischer Lösung aus der gechlorten Säure Benzoësäure zu erhalten — was doch, wie man erwarten sollte, aus Tetrachlorbenzoësäure auch bei Anwendung von verhältnissmässig geringen Mengen mit Leichtigkeit zu konstatiren sein möchte; — und andererseits hat sich, wie in Folgendem gezeigt werden wird, für die, aus dem oben beschriebenen flüssigen Dichlorid durch Oxydation erhaltene, Säure mit Sicherheit feststellen lassen, dass dieselbe nicht Dichlorbenzoësäure ist, und überhaupt nicht von der Benzoësäure derivirt. Auf die weiter daraus zu ziehenden Schlüsse werde ich weiter unten zurückkommen.

## Oxydation des Dichlorcumols mit Salpetersäure.

In gleicher Weise wie das Tetrachlorcumol wurde auch das Dichlorcumol zur Oxydation gebracht. 1 Grm. des Oeles wurde mit 10 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 in eine Röhre eingeschmolzen und diese einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Als unter diesen Umständen keine Einwirkung stattfand, wurde im Schiessofen allmälig stärker erhitzt, bis bei 195—200° C. die Einwirkung erfolgte. Das Oel hatte sich jetzt in eine weisse krystallinische Masse verwandelt, und die Salpetersäure war blau gefärbt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich auch hier ein mässiger Druck und ebenfalls Entweichen von Kohlensäure. Die Krystalle wurden abfiltrirt, die Salpetersäure unter mehrmaligem Zusatz von Wasser auf $^1/_4$ eingedampft, die Lösung mit Aether geschüttelt und zu der von der ätherischen Schicht getrennten salpetersauren Flüssigkeit Silbernitrat gesetzt: Es entstand eine Fällung von Chlorsilber, jedoch lange nicht in so beträchtlicher Menge, wie bei dem Tetrachlorcumol.

Die erhaltene Säure ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich: Beim Verdunsten des Aethers setzt sie sich als feste weisse Kruste an den Wänden des Gefässes ab; In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in

heissem Wasser, und fällt beim Erkalten dieser Lösung in kleinen weissen Nadeln wieder aus, welche gegen 282° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Säure wurde selbstverständlich von vorn herein als eine Dichlorbenzoësäure angesprochen, allein die genauere analytische Untersuchung der Salze führte zu dem Resultat, dass diese Annahme nicht der Wirklichkeit entspricht; Uebrigens würde sich auch der Schmelzpunkt mit keiner der bis jetzt bekannten Dichlorbenzoësäuren in Einklang bringen lassen.

Es sind Dichlorbenzoësäuren dargestellt worden von Beilstein und Kuhlberg[1]) aus Benzoësäure, der bei gelindem Kochen ihrer Lösung concentrirte Chlorkalklösung zugesetzt wurde. Sie bezeichnen dieselbe als $\alpha$-Dichlorbenzoësäure und geben deren Schmelzpunkt zu 201—202° C. an.

Die $\beta$-Dichlorbenzoësäure ist in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium von Claus und Pfeifer[2]) zuerst dargestellt worden, und zwar durch längeres Kochen von Salzsäure und Benzoësäure und allmäliges Eintragen einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Kali.

Ferner erhielt Beilstein[3]) dieselbe $\beta$-Dichlorbenzoësäure, indem er rauchende Salzsäure, Benzoësäure und chromsaures Kali in ein Rohr einschloss und 3 Tage auf 180° C. erhitzte. Sie zeigt den Schmelzpunkt von 150° C. und destillirt bei 301° C. unzersetzt.

Eine Verbrennung der von mir erhaltenen Säure mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale führte zu folgenden Zahlen:

[1]) Lieb. Annalen 152. 232.
[2]) Berl. Berichte 6. 721.
[3]) Lieb. Annalen 179. 287.

0,2397 Grm. Substanz ergaben 0,3907 Grm. $CO_2$ = 0,10655 Grm. C, entsprechend 44,4% C; und 0,0619 Grm. $H_2O$ = 0,00687 Grm. H, entsprechend 2,8% H.

Eine Chlorbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1310 Grm. Substanz ergaben 0,0886 Grm. AgCl = 0,021918 Grm. Cl, entsprechend 16,73% Cl.

| Berechnet für Dichlorbenzoësäure: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 43,9% | 44,4% |
| H = 2,2 „ | 2,8 „ |
| Cl = 37,1 „ | 16,7 „ |

Das Silbersalz wurde in gleicher Weise, wie bei der Tetrachlorbenzoësäure dargestellt:

Von der Säure wurde so lange in reiner Natronlauge aufgelöst, bis eine ganz schwach sauere Reaktion eintrat, und dann wurde die Lösung mit salpetersauerem Silber versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde getrocknet und bildete dann ein etwas dunkel gefärbtes Pulver.

Verbrennungen, die von diesem Salze ausgeführt wurden, führten zu folgenden Werthen:

I.

0,2005 Grm. Substanz lieferten 0,1689 Grm. $CO_2$ = 0,04606 Grm. C, entsprechend 22,97% C; und 0,0187 Grm. $H_2O$ = 0,00208 Grm. H, entsprechend 1,03% H.

II.

0,2331 Grm. Substanz lieferten 0,1974 Grm. $CO_2$ = 0,0540 Grm. C, entsprechend 23,1% C; und 0,0488 Grm. $H_2O$ = 0,0054 Grm. H, entsprechend 2,31% H.

Eine Silberbestimmung dieses Salzes führte zu folgenden Werthen:

0,3632 Grm. Substanz lieferten 0,2391 Grm. AgCl = 0,18058 Grm. Ag, entsprechend 49,72% Ag.

Auch diese Werthe lassen sich mit der Zusammensetzung von dichlorbenzoësaurem Silber nicht in Relation bringen, denn für dieses berechnen sich die Gehalte an den Elementarbestandtheilen wie folgt:

| Berechnet: | Gefunden im Mittel: |
|---|---|
| C = 28,2% | 23,0 % |
| H = 1,0 „ | 1,5 „ |
| Ag = 36,5 „ | 49,72 „ |

---

Dagegen würden die gefundenen Daten eher auf die Zusammensetzung einer Chloroxyphtalsäure (iso-, para-), respective deren Silbersalz hinweisen.

Für $C_8H_5ClO_5$

| Berechnet sich: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 44,3 % | C = 44,4 % |
| H = 2,31 „ | H = 2,8 „ |
| Cl = 16,4 „ | Cl = 16,73 „ |

Für das Silbersalz: $Ag_2C_8H_3ClO_5$

| Berechnet sich: | Gefunden im Mittel: |
|---|---|
| C = 22,12% | C = 22,9% |
| H = 1,38 „ | H = 1,5 „ |
| Cl = 49,82 „ | Cl = 49,7 „ |

---

Beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch wässriger Lösung liefert die aus dem Chlorid erhaltene

Säure leicht ein chlorfreies Produkt, welches in kaltem Wasser fast unlöslich, aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln krystallisirt, und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Diese entchlorte Säure schmilzt gegen 300° C. (uncorr.) und ist nicht sublimirbar: Bei verschiedenen in einem Uhrglas mit aufgesetztem Trichter vorgenommenen Sublimationsversuchen wurde in dem kalten Trichter nur eine Spur eines undeutlichen Anfluges erhalten, während die Hauptmasse sich unter Verkohlung zersetzte: Ein Verhalten, welches wohl etwa den Eigenschaften einer Oxyterephtalsäure entsprechen dürfte.

Im Ganzen erscheint es mir jetzt auch kaum mehr auffallend, dass ich eine derartige zweibasische Säure erhalten habe. Natürlich kann dieselbe von einem gechlorten Derivat des wirklichen Cumols nicht herrühren, sondern muss auf das Vorhandensein eines Pseudocumols — eines Benzolderivates mit zwei, respective drei Seitenketten: Aethylmethyl =, respectiv Trimethyl = Benzol — zurückgeführt werden. Nun war allerdings das von mir verarbeitete Cumol soweit gereinigt, dass ausser dem Isopropylbenzol bei der Prüfung im Kleinen kein anderer Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Und wie im Anfang dieser Abhandlung ausdrücklich hervorgehoben wurde, konnten von den beschriebenen Chloriden immer nur einige wenige Gramm aus einem Kilo Cumol erhalten werden: Dem gegenüber ist es aber recht wohl verständlich anzunehmen, dass diese Chloride gar nicht aus dem Isopropylbenzol, sondern aus einem, allerdings nur in geringen Spuren, vorhandenen Pseudocumel entstanden sind.

Es würde sich also als letztes Ergebniss meiner Untersuchungen die Thatsache herausstellen, dass das echte Cumol d. h. das Isopropylbenzol einer direkten Chlorirung am Benzolkern, wenigstens auf dem von mir eingeschlagenen Wege, gar nicht fähig ist, sondern dass die Chlorirung in der Seitenkette statt findet und zu Verbindungen führt, welche beim Reinigen durch Destillation etc. zersetzt werden.

---

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Breisgau auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt, welche mich bei meinen Arbeiten in der liebenswürdigsten Weise unterstützt haben, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.